

# BEST AVAILABLE COPY



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 574 790 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93109138.3

(51) Int. Cl. 5: **C09B 67/12, C09B 67/22,**  
**C09B 67/04, C08K 5/34,**  
**C09D 7/12, C09D 11/02**

(22) Anmeldetag: 07.06.93

(30) Priorität: 18.06.92 DE 4219951

D-65926 Frankfurt(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.12.93 Patentblatt 93/51

(72) Erfinder: Dietz, Erwin, Dr.  
St. Matthäus-Strasse 7  
W-6233 Kelkheim/Ts.(DE)  
Erfinder: Urban, Manfred  
Steigerwaldstrasse 2a  
W-6200 Wiesbaden(DE)

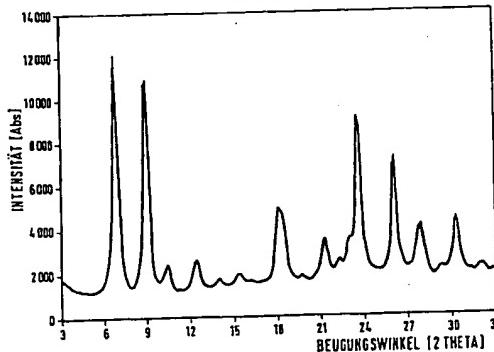
(64) Benannte Vertragsstaaten:  
DE DK FR GB

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

### (54) Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von Phthalocyaninpigmenten.

(57) Phthalocyaninpigmente und -pigmentzubereitungen in der  $\alpha$ - und in der  $\beta$ -Phase werden unter Phasenerhalt in umweltfreundlicher und wirtschaftlicher Weise hergestellt, indem man  
a) zunächst in einem inerten flüssigen Medium in einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 2,5 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern mit einem Durchmesser kleiner als 1 mm unter phasenerhaltenden Bedingungen naßvermahlts, anschließend  
b) die nach a) erhaltene Präpigmentzusammensetzung entweder  
b1) in Form der so erhaltenen Mahlgutsuspension; oder  
b2) nach Zusatz eines organischen Lösemittels zu der nach a) erhaltenen Mahlgutsuspension; oder  
b3) im Falle einer Zwischenisolierung des Präpigments oder der Präpigmentzusammensetzung, nach vorheriger Wiederaufnahme in einem organischen Lösemittel  
einer Finishbehandlung bei erhöhter Temperatur unterwirft, und  
c) anschließend das resultierende Pigment oder die Pigmentzubereitung isoliert.

Fig. 1



EP 0 574 790 A1

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Phthalocyaninpigmente und betrifft ein umweltfreundliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von Phthalocyaninpigmenten sowohl der  $\alpha$ - als auch der  $\beta$ -Phase.

- Phthalocyaninpigmente und daraus hergestellte Pigmentzubereitungen sind seit langem bekannt. Phthalocyaninpigmente werden durch Feinverteilungs- und Finishverfahren aus den bei der Synthese anfallenden grobkristallinen Rohpigmenten hergestellt. Solche Feinverteilungs- und Finishverfahren sind beispielsweise Acidpasting-, Trockenmahl- und Naßmahlverfahren. Auch Kombinationen dieser Verfahren werden beschrieben. Zur Verbesserung der Reinheit und der Nuance ist es in einigen Fällen erforderlich, vor der Feinverteilung die Rohpigmente durch Umlösen mit Schwefelsäure zu reinigen.
- 10 Pigmentdispergatoren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von Phthalocyaninpigmenten sind ebenfalls seit langem bekannt. Die US-PS 2 526 345 beschreibt die Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von sulfonsäuregruppenhaltigen Phthalocyaninverbindungen. Die US-PS 3 028 392 beschreibt die Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von carboxylgruppenhaltigen Kupferphthalocyaninverbindungen.
- 15 Die US-PS 2 861 005 beschreibt die Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von sulfonamidgruppenhaltigen Kupferphthalocyaninverbindungen. Die DE-A 1 239 270 (GB-A 949 739) beschreibt die Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von methylaminogruppenhaltigen Phthalocyaninverbindungen. Die US-PS 2 855 403 beschreibt die Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von phthalimidomethylengruppenhaltigen Phthalocyaninverbindungen.
- 20 20 Die Überführung der grobkristallinen Rohpigmente in die Pigmentform ist in den nachfolgend aufgeführten Druckschriften beschrieben:
- Die DE-A 2 439 983 (GB-A 1 502 884) beschreibt ein Naßmahlverfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von Phthalocyaninpigmenten der  $\beta$ -Phase durch Lösemittelmahlung von gereinigten Phthalocyaninrohpigmenten in Gegenwart von Pigmentdispergatoren. Wegen der extrem langen Mahlzeiten und der großen Lösungsmittelverluste bei der Mahlung ist dieses Verfahren unwirtschaftlich und ökologisch bedenklich. Außerdem genügen die coloristischen Eigenschaften nicht mehr den Anforderungen, die heute in der Praxis an hohechte Pigmente gestellt werden.
- 25 Die US-PS 2 816 115 beschreibt die Herstellung von Kupferphthalocyaninpigmenten der  $\beta$ -Phase durch wäßrige Perlmahlung in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen. Die erhaltenen Pigmente genügen jedoch nicht den Anforderungen, die heute in der Praxis an hohechte Pigmente gestellt werden.
- 30 Die US-PS 3 775 149 beschreibt ein Naßmahlverfahren von grobkristallinen Kupferphthalocyaninrohpigmenten auf einer Roll- oder Perlmühle in Gegenwart von 5 bis 10 % oberflächenaktiven Substanzen. Wegen der extrem langen Mahlzeiten ist dieses Verfahren unwirtschaftlich. Hinsichtlich der coloristischen Eigenschaften genügen diese Pigmente nicht mehr den Anforderungen, die heute in der Praxis an hohechte Pigmente gestellt werden.
- 35 Die US-PS 4 024 154 beschreibt ein zweistufiges Trocken- und Naßmahlverfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyaninpigmenten. Hierbei wird das grobkristalline Rohpigment in einer Rollmühle trocken vorvermahlen und anschließend in einer Rollmühle in Gegenwart von geringen Mengen eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs wäßrig vermahlen. Aufgrund der extrem langen Mahlzeiten bei der Trockenmahlung und bei der Naßmahlung ist dieses Verfahren unwirtschaftlich. Außerdem wird in dieser Patentschrift beschrieben, daß durch alleinige wäßrige Mahlung keine brauchbaren Pigmente mit hochwertigen coloristischen Eigenschaften hergestellt werden können.
- 40 Die GB-A 1 091 906 beschreibt die Herstellung von Phthalocyaninpigmenten durch Naßmahlung von Rophthalocyaninen in verdünnten organischen Säuren. Hierbei fallen große Mengen organischer Säuren in verdünnter Form an, die wieder aufbereitet werden müssen. Aus diesem Grund ist auch dieses Verfahren unwirtschaftlich. Nach den in dieser Patentschrift gemachten Angaben können durch Mahlung in Wasser mit kleinen Mahlkörpern wie Kies, Sand oder Perlen keine verwertbaren Pigmente hergestellt werden.
- 45 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninpigmenten oder einer Zubereitung von Phthalocyaninpigmenten zur Verfügung zu stellen, das die vorstehend genannten Nachteile vermeidet und die genannten Pigmente unter Erhalt der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase in einer solchen Form liefert, daß daraus Pigmentzubereitungen mit hervorragenden rheologischen und coloristischen Eigenschaften hergestellt werden können.
- 50 Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man die bei der Synthese anfallenden oder die nach der Synthese mit Schwefelsäure gereinigten grobkristallinen Phthalocyaninrohpigmente in einem wäßrigen, wäßrig-organischen oder organischen Medium auf einer Rührwerkskugelmühle mit hoher Energiedichte und kleinen Mahlkörpern bis zum Erreichen eines bestimmten minimalen Feinverteilungsgrades der resultierenden Pigmentteilchen unter phasenerhaltenden Bedingungen naßvermahl und die erhaltenen Mahlgutsulden dann direkt, oder im Falle einer Zwischenisolierung nach deren Wiederaufnahme in einer spensionen

inerten Flüssigkeit, vorzugsweise in Gegenwart von organischen Lösemitteln, einer üblichen Finishbehandlung bei erhöhter Temperatur ausgesetzt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform Pigmentdispergatoren der nachstehend definierten Formel (I) vor oder während der Naßvermahlung, während oder nach der Finishbehandlung oder in beiden genannten Behandlungsschritten zugegeben werden.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Phthalocyaninpigments oder einer Pigmentzubereitung auf Basis eines Phthalocyaninpigments, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Phthalocyaninpigment,

10 a) zunächst in einem inerten flüssigen Medium in einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 2,5 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern mit einem Durchmesser kleiner als 1 mm unter phasenerhaltenden Bedingungen naßvermahlen, anschließend

15 b) die nach a) erhaltene Präpigmentzusammensetzung entweder

b1) in Form der so erhaltenen Mahlgutsuspension, oder

b2) nach Zusatz eines organischen Lösemittels zu der nach a) erhaltenen Mahlgutsuspension oder

15 b3) im Falle einer Zwischenisolierung des Präpigments oder der Präpigmentzusammensetzung nach vorheriger Wiederaufnahme in einem organischen Lösemittel

einer Finishbehandlung bei erhöhter Temperatur unterwirft, und

c) anschließend das resultierende Pigment oder die Pigmentzubereitung isoliert.

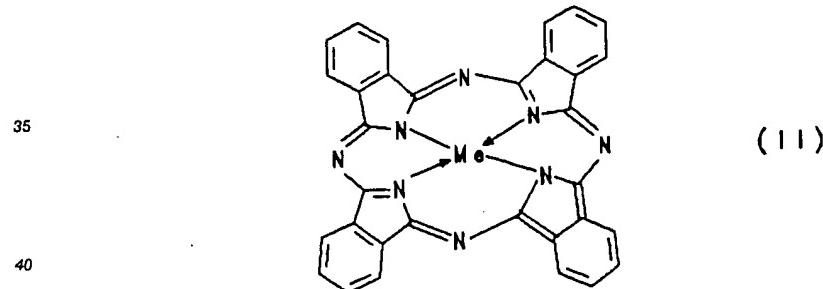
Unter Isolieren wird üblicherweise das Abdestillieren des Lösemittels, Filtern und Waschen des Preßkuchens sowie anschließendes Trocknen und Mahlen des Pigments oder der Pigmentzubereitung verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor, während oder nach einem oder mehreren der Teilschritte a), b) und c) einmal oder mehrmals mindestens ein Pigmentdispergator der Formel (I) zugegeben,

25 P-X<sub>m</sub> (I)

in welcher  
P für einen m-wertigen Rest auf Basis der Formel (II)

30



steht, worin

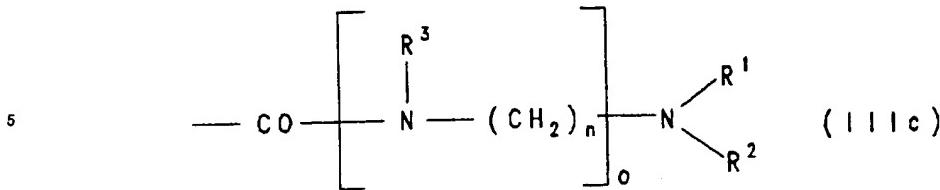
45 m eine Zahl von 1 bis 6 ist,  
Me zwei Wasserstoffatome oder ein zweiwertiges Metallatom, vorzugsweise ein Kupfer-, Eisen-, Zink-, Nickel-, Kobalt- oder Zinnatom, insbesondere ein Kupferatom, bedeutet und  
X eine Gruppe der Formel (IIIa)

50 -COOM (IIIa)

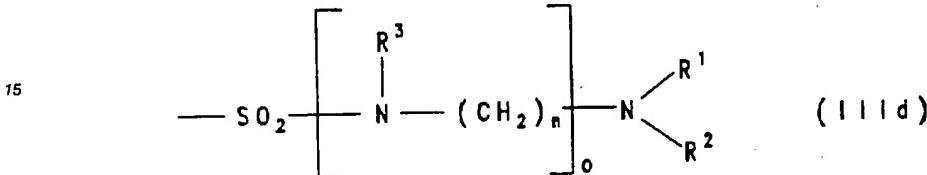
oder eine Gruppe der Formel (IIIb)

-SO<sub>3</sub>M (IIIb)

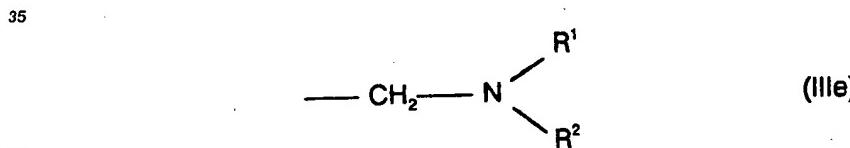
55 darstellt, worin M ein Wasserstoffatom oder ein Äquivalent eines Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumions bedeutet oder worin  
X eine Gruppe der Formel (IIIc)



10 oder eine Gruppe der Formel (IIId)

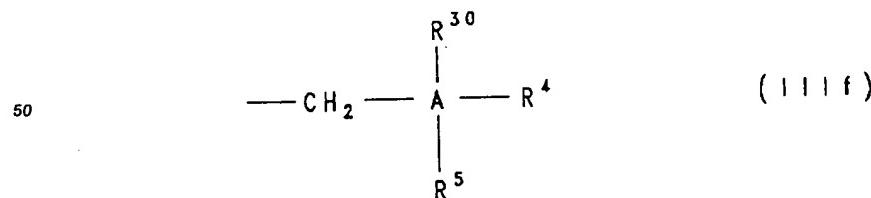


- 20 darstellt, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe oder eine C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppe, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethylgruppe, bedeuten, oder worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom ein 25 aliphatisches oder aromatisches, fünf- bis siebengliedriges heterocyclisches System mit jeweils 1 bis 3 ringangehörigen, gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff oder Schwerel, vorzugsweise Imidazol, Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin, Morphin, Imidazolin oder Hexamethylenimine, bilden;
- R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, ist,
- 30 n eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3,
- o die Zahl 0 oder 1, vorzugsweise 1, und
- m eine Zahl von 1 bis 4 sind, oder worin
- X eine Aminomethylengruppe der Formel (IIIe)



40

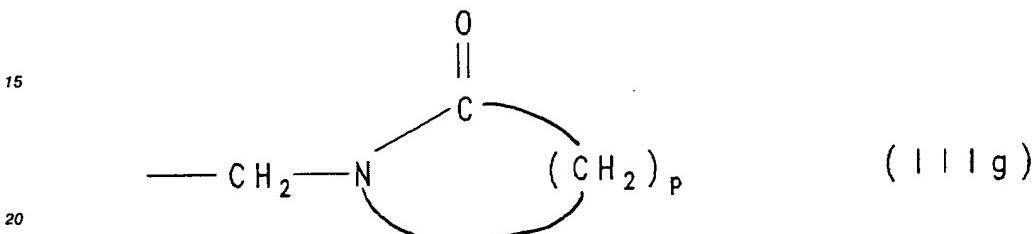
- darstellt, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung haben und m eine Zahl von 1 bis 6 ist,  
oder worin
- 45 X eine Gruppe der Formel (IIIf)



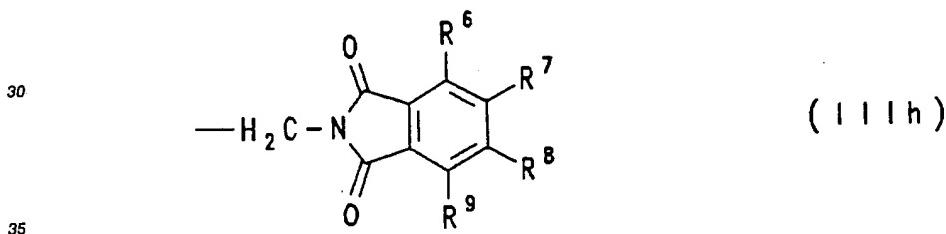
- 55 darstellt, worin A einen fünf- oder sechsgliedrigen aromatischen Ring oder einen kondensierten aromatischen Heterocyclus darstellt, welcher 1 bis 3 gleiche oder unterschiedliche Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält und der Heterocyclus über ein Kohlenstoffatom an die Methylen-

gruppe gebunden ist, R<sup>30</sup> und R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxylalkyl- oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, oder eine Arylgruppe bedeuten, wobei Aryl für unsubstituiertes oder für mit 1 bis 4 Resten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, vorzugsweise F, Cl oder Br, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Cyan, CONH<sub>2</sub> und COOR<sup>12</sup>, wobei R<sup>12</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-

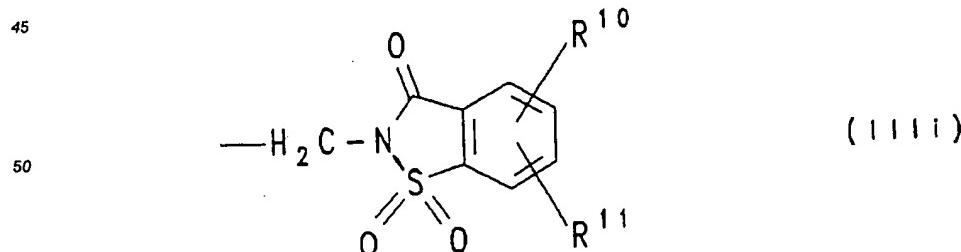
- 5 Alkyl bedeutet, substituiertes Phenyl steht,  
 R<sup>30</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam auch einen aliphatischen oder aromatischen Ring, vorzugsweise einen Phenylring, bilden können,  
 R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Hydroxylalkyl- oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe bedeutet und  
 10 m eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder worin  
 X eine Gruppe der Formel (IIIg)



- darstellt, wobei p eine Zahl von 3 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5, und m eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder worin  
 25 X eine Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh)

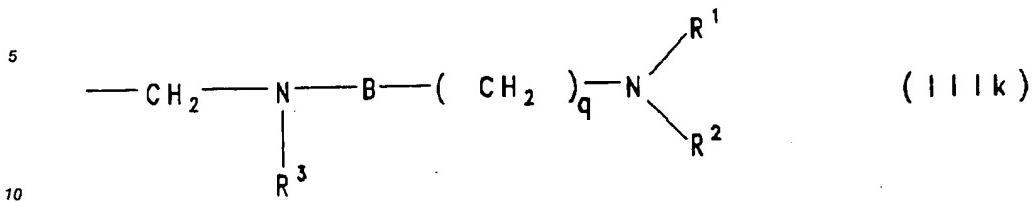


- darstellt, wobei R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff-, Fluor-Chlor- oder Bromatom, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, bedeuten,  
 40 R<sup>7</sup> ein Wasserstoff-, Fluor, Chlor- oder Bromatom ist oder eine Nitro-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy- oder Benzoylaminogruppe, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, bedeutet, und  
 m eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder worin  
 X eine o-Sulfobenzoesäureimidomethylengruppe der Formel (IIII)



- 55 darstellt, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy- oder eine Nitrogruppe, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, bedeuten und  
 m eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder worin

X eine Gruppe der Formel (IIIk)



darstellt, in der B eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe, vorzugsweise eine Carbonylgruppe, ist und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen.

- 15 q die Zahl 1 oder 2, vorzugsweise 1, und  
m eine Zahl von 1 bis 4 ist,  
oder es wird mindestens ein Pigmentdispergator der Formel (I) zugegeben, der in einem Molekül  
verschiedene der vorstehend angegebenen Reste X enthält.

Verschiedene der vorstehend angegebenen Fette können  
20 Für das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieser Phthalocyaninpigmente oder Pigmentzube-  
reitungen ist eine hohe Mahlwirkung erforderlich, die durch den Einsatz einer speziellen Ausführungsform  
der Rührwerkskugelmühle in Verbindung mit der Einhaltung phasenerhaltender Mahl- und Finishbedingun-  
gen erreicht wird. Für eine Mahlung der gesuchten Effizienz sind Rührwerkskugelmühlen geeignet, die zum  
diskontinuierlichen und kontinuierlichen Arbeitsablauf ausgelegt sind, einen zylindertörmigen oder hohlzylin-  
derförmigen Mahlraum in horizontaler oder vertikaler Bauweise enthalten und mit einer spezifischen  
25 Leistungsdichte von über 2,5 kW pro Liter Mahlraum betrieben werden können und deren Rührwerksum-  
fangsgeschwindigkeit über 12 m/s beträgt. Derartige Mühlen sind beispielsweise in der DE-OS 3 716 587  
(US-PS 5 062 577) beschrieben. Die pro Zeiteinheit vom Rührwerk abgegebene Energie wird als Zerkleine-  
rungsarbeit und als Reibungsenergie in Form von Wärme an das Mahlgut übertragen. Zur problemlosen  
Abführung dieser großen Wärmemenge muß durch konstruktive Vorkehrungen das Verhältnis von Mahlraum  
30 zu Mahlraumoberfläche (Kühlfläche) möglichst klein gehalten werden. Dieses Verhältnis sollte kleiner als  
0,15:1 ( $\text{dm}^3:\text{dm}^2$ ) sein.

Als Mahlkörper dienen beispielsweise Kugeln aus Zirkonoxid, Zirkonmischoxid, Aluminiumoxid oder Quarz mit einem Durchmesser kleiner als 1 mm; zweckmäßig werden Mahlkörper mit einem Durchmesser von 0,2 bis 1 mm, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mm, verwendet.

- 35 Beim Einsatz von kontinuierlichen Rührwerkskugelmühlen zum Feinverteilen erfolgt die Abtrennung der Mahlkörper vom Mahlgut vorzugsweise durch Zentrifugalabscheidung, so daß die Trennvorrichtungen von den Mahlkörpern praktisch nicht berührt werden, wodurch man Verstopfungen der Trennvorrichtungen weitgehend verhindern kann. Die Rührwerkskugelmühlen werden hierbei mit hohem Mahlkörperfüllgrad betrieben. Bei den kontinuierlichen Rührwerkskugelmühlen wird der Mahlraum praktisch vollständig mit 40 Mahlkörpern ausgefüllt.

Für die Mahlung werden zweckmäßigerweise die bei der Synthese, beispielsweise nach der DE-A 2 256 485 (GB-A 1 422 834) und der US-PS 2 964 532 erhältlichen Rohpigmente oder die nach der Reinigung mit Schwefelsäure gemäß der DE-OS 2 439 983 (GB-A 1 502 884) oder der US-PS 2 284 685 anfallenden hochkristallinen Rohpigmente der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase eingesetzt, die noch geringe Mengen, das heißt bis zu 5 Mol-% Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen enthalten können, sowie hochkristalline halogenierte Phthalocyaninrohpigmente gemäß der DE-OS 2 360 793 oder der US-PS 2 247 752. Die eingesetzten Rohpigmente liegen überwiegend, das heißt zu über 90 %, vorzugsweise über 94 %, in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase vor. Bei dem Mahlvorgang gemäß Teilschritt a) bleibt die Phase der eingesetzten Phthalocyaninpigmente weitestgehend erhalten. Die Pigmente liegen nach dem Mahlen als feinteilige Pigmente vor.

- 50 Je nach dem physikalischen Zustand des Rohpigments müssen zur Phasenerhaltung gegebenenfalls geringe Mengen Lösemittel und/oder oberflächenaktive Mittel zugesetzt werden. Zur Ermittlung der geeigneten Mahlbedingungen sind Vorversuche notwendig. Für den physikalischen Zustand des Rohpigments sind die Reinheit, die Kristallgröße, die Kristallgüte und eventuelle Mischkristallbildungen entscheidend. Im allgemeinen müssen reine und hochkristalline Rohpigmente länger gemahlen werden als verunreinigte und im Kristallgitter gestörte Pigmente. Die Mahlung wird vorzugsweise im wäßrigen oder, falls erforderlich zur Phasenerhaltung, im wäßrigen Medium unter Zusatz von geringen Mengen eines organischen Lösemittels, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mahlgut, in homogener Mischung durchgeführt. Es ist auch möglich die Mahlung im organischen Medium durchzuführen. Vorzugsweise wird die Mahlung

im alkalischen oder neutralen pH-Bereich durchgeführt.

Die Pigmentkonzentration im Mahlgut ist abhängig von der Rheologie der Suspension und beträgt zweckmäßigerweise höchstens 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, der Mahlgutsuspension.

- Als organische Lösemittel, die vorteilhaft der Mahlgutsuspension zugegeben werden, kommen in Frage:  
 mit Wasser mischbare C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert.-  
 Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol oder Alkylhexanole; cyclische Alkanole wie Cyclohexanol; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-  
 Dialkylketone wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon oder Methylethylketon; Ether und Glykolether  
 wie Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Ethyldiglykol, Methoxypropanol  
 oder Methoxybutanol; aliphatische Säureamide wie Formamid oder Dimethylformamid; cyclische Carbon-  
 säureamide wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; heterocyclische Basen wie Pyridin, Morpho-  
 lin oder Picolin; sowie Dimethylsulfoxid oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser.

Für die Mahlung besonders bevorzugt sind Wasser und Lösungen von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen in Wasser, insbesondere eine Lösung von Isobutanol in Wasser. Für Pigmente der  $\beta$ -Phase sind auch aromatische Lösemittel geeignet, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xyole oder Ethylbenzol; aromatische Halogenkohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol sowie substituierte Aromaten wie Nitrobenzol oder Phenol. Bei der Mahlung von Pigmenten der  $\alpha$ -Phase sollte auf aromatische Lösemittel verzichtet werden. Bevorzugt ist in diesem Fall die Mahlung nur mit Wasser.

- 20 Die Mahlung wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 °C, zweckmäßig bei einer Temperatur zwischen 10 und 60 °C, vorzugsweise bei 20 bis 50 °C, durchgeführt.

Die vorstehend beschriebenen phasenerhaltenden Bedingungen bewirken, daß Phthalocyaninrohpigmente, die überwiegend in der  $\alpha$ -Phase vorliegen, nach der Mahlung und dem Finish feinteilige Pigmente überwiegen in der  $\alpha$ -Phase ergeben und daß Phthalocyaninrohpigmente, die überwiegend in der  $\beta$ -Phase vorliegen, nach der Mahlung und dem Finish feinteilige Pigmente überwiegen in der  $\beta$ -Phase ergeben.

- Das Mahlgut kann neben den vorstehend erwähnten Komponenten noch weitere übliche Zusatzstoffe beispielsweise kationische, anionische oder nichtionische Tenside, vorzugsweise Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, Alkansulfonsäuren sowie ihre Salze, Alkylphenylsulfonsäuren sowie ihre Salze und Alkylphenolglykolethersulfate, rheologisch wirksame Additive, Entschäumer und Extender enthalten.

30 Die Mahldauer ist abhängig von den Feinheitsanforderungen für das jeweilige Arbeitsgebiet, beispielsweise das Lack-, Druck- oder Kunststoffgebiet. Die Verweilzeit des Mahlguts in der Rührwerkskugelmühle liegt je nach geforderter Feinheit im allgemeinen zwischen 5 und 60 Minuten. Zweckmig erweist sich eine Dauer von 5 bis 45 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten.

- Die Zugabe der Pigmentdispersatoren der Formel (I) kann auf einmal oder in mehreren Portionen erfolgen. Die Zugabe kann vor, während oder nach der Mahlung a), während oder nach der Finishbehandlung b) oder während oder nach der Isolierung c), im letzteren Fall auch durch trockenes Mischen, vorgenommen werden. Der am besten geeignete Zeitpunkt muß zuvor durch orientierende Versuche ermittelt werden. Vorzugsweise wird die Zugabe der Pigmentdispersatoren nach der Mahlung unmittelbar vor dem Lösemittelfinish vorgenommen.

40 Besonders bevorzugt sind Pigmentdispergatoren der allgemeinen Formel (I), worin X eine Sulfonamidgruppe der Formel (IIId), eine Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh), eine Imidazolylmethylengruppe der Formel (IIIe) oder eine o-Sulfobenzoësäureimidomethylengruppe der Formel (IIIi) bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren werden je nach der Größe der spezifischen Oberfläche des zu dispergierenden Phthalocyaninpigments in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Phthalocyaninpigment zugesetzt. Auch Gemische von unterschiedlichen Pigmentdispergatoren der Formel (I) lösen die Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

- Die nach der Mahlung vorliegenden feinteiligen Präpigmentzusammensetzungen werden, gegebenenfalls nach Zugabe der Pigmentdispersatoren der Formel (I), in wäßriger Suspension oder bevorzugt nach Beimischung von organischen Lösemitteln einer thermischen Behandlung (Lösemittelfinish) unterzogen. Es ist auch möglich, die Präpigmentzusammensetzung zu trocknen und wasserfrei in einem oder mehreren der nachstehend genannten Lösemittel einem Lösemittelfinish zu unterziehen.

Als Lösemittel für einen Finish kommen beispielsweise in Frage: Alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan; C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanole und alicyclische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol, n-, iso- oder tert-Butanol, Pentanole, Hexanole, Cyclohexanol; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Dialkyl- oder cyclische Ketone wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder Cyclohexanon; Ether und Glykolether wie Dimethoxyethan; Tetrahydrofuran; der Monomethyl- oder Monoethyläther des Ethylen- oder Propylenglykols, Butylglykol, Ethyldiglykol oder Methoxybutanol; aliphatische Carbonsäureamide wie Formamid oder Dimethylglykohydrazin.

thyformamid; cyclische Carbonsäureamide wie N-Methylpyrrolidon; Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-glykolester, sowie Dimethylsulfoxid und Sulfolan oder Gemische der vorstehend genannten Lösemittel. Für Pigmente der β-Phase sind auch aromatische Lösemittel geeignet, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylole oder Ethylbenzol; aromatische Halogenkohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol; substituierte Aromaten wie Nitrobenzol oder Phenol, Phthalsäure- und Benzoësäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester wie Benzoësäureethylester; heterocyclische Basen wie Pyridin, Morpholin oder Picolin. Bevorzugte organische Lösemittel sind C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanole, insbesondere Ethanol, Propanole, Butanole und Pentanole, besonders bevorzugt Butanole, sowie Ketone, insbesondere

## 10 Aceton.

Die für die Durchführung des Lösemittelfinishs einzuhaltenden Bedingungen sind in hohem Maße von den angestrebten Eigenschaften der Pigmentzubereitung abhängig und werden jeweils daraufhin ausgerichtet. Normalerweise wird die Suspension der Präpigmentzusammensetzung in dem inerten flüssigen Medium der Verfahrensstufe a) bei einer Temperatur im Bereich zwischen 50 und 200 °C, unter Atmosphärendruck oder unter erhöhtem Druck, 1 bis 24 Stunden behandelt. Im allgemeinen wird dafür die nach der Naßmahlung erhaltene Suspension ohne Zwischenisolierung des Mahlguts eingesetzt. Es können jedoch auch die vorstehend genannten Lösemittel zugegeben werden, wobei die zugefügte Lösemittelmenge innerhalb weiter Grenzen schwanken kann. Bevorzugt verwendet man die gleiche bis zur 5-fachen Gewichtsmenge Lösemittel, bezogen auf das Gewicht der Präpigmentzusammensetzung. Die thermische Behandlung im wäßrig-organischen Medium erfolgt bevorzugt für die Dauer von 1 bis 6 Stunden bei 50 bis 20 150 °C. Nach beendetem Finish werden die dafür gebrauchten Lösemittel wieder zurückgewonnen und erneut eingesetzt.

Durch die Wahl des organischen Lösemittels, dessen Konzentration, die Auswahl der Temperatur und die Dauer der Finishbehandlung lassen sich je nach dem gewünschten Verwendungszweck Phthalocyaninpigmentzubereitungen herstellen, die entweder eine höhere Transparenz oder eine bessere Deckkraft besitzen.

Die Herstellung von Pigmentzubereitungen auf Basis von Kupferphthalocyaninen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hat sich als besonders wirtschaftlich sowie umweltfreundlich erwiesen, weil bei der Feinverteilung der Röhlpigmente durch Naßmahlung keine Verschmutzung der Luft aufgrund von Staubentwicklung auftritt. Außerdem werden nur geringe Mengen der vorstehend genannten Zusatzstoffe und Lösemittel eingesetzt, welche anschließend weiterverarbeitet oder die wieder vollständig regeneriert werden können, so daß keine Entsorgungsprobleme auftreten.

Die nach der vorliegenden Erfindung erhältlichen Pigmentzubereitungen zeichnen sich aus durch ihre hervorragenden coloristischen und rheologischen Eigenschaften, insbesondere der Flockungsstabilität, Dispergierbarkeit, Rheologie, Glanzverhalten, und Farbstärke.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Pigmentzubereitungen, die nach dem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen:

40 Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunsthärze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, z.B. Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Polyphenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

45 Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmentzubereitungen als Toner oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% ein.

50 Besonders bevorzugte Lacksysteme sind die neuartigen, wäßrigen Lacke sowie die lösemittelarmen High-Solid-Lacke mit hohem Festkörperanteil. Geeignet sind auch die herkömmlichen Lacksysteme aus der Klasse der Alkydmelaminharzlacke und Zweikomponentenlacke auf Basis von mit Polyisocyanat vernetzbaren Alkyd- und Acrylharzen.

55 Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen sind in vielen Anwendungsmedien leicht und bis zu hohen Feinheiten dispergierbar. Solche Pigmentdispersionen besitzen eine hohe Flockungsstabilität

und zeigen hervorragende rheologische Eigenschaften selbst bei hoher Pigmentierung. Mit ihnen lassen sich Lackierungen und Drucke von hoher Farbstärke, hohem Glanz und hoher Transparenz mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften erzielen.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der erfundungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen auf dem 5 Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöigen, nichttrocknenden Alkydharzes aus synthetischen Fettsäuren und Phthalsäure-anhydrid sowie eines butanolveresterten Melaminharzes und Anteilen eines nichttrocknenden Alkydharzes auf Basis von Ricinussäure (kurzöl), ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwäßrigen Dispersion (TSA) sowie ein wäßriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

10 Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der vorliegenden Erfindung hergestellten Pigmentzubereitungen auf dem Kunststoffgebiet wurde aus der Vielzahl der bekannten Kunststoffe Weichpolyvinylchlorid (PVC) ausgewählt.

15 Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der vorliegenden Erfindung hergestellten Pigmentzubereitungen in der Drucktechnik wurden aus der Vielzahl der bekannten Drucksysteme ein Tiefdrucksystem auf Nitrocellulosebasis (NC-Druck) ausgewählt.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtöns erfolgte nach DIN 55986. Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (Millbase-Rheologie) wurde anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet:

- 5 dünnflüssig
- 20 4 flüssig
- 3 dickflüssig
- 2 leicht gestockt
- 1 gestockt

Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die Viskosität mit dem 25 Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen, Iserlohn, beurteilt.

Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüßen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67 530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt, Wesel.

Die Bestimmung des Pigmentgehalts der Phthalocyaninrohpigmente erfolgte durch Umlösen aus konzentrierter Schwefelsäure.

30 Die Bestimmung der Kristallphase der Rohpigmente, Pigmente und Pigmentzubereitungen erfolgte durch Röntgenspektroskopie. Die Aufnahme der Röntgenspektren erfolgte mit Cu K<sub>α</sub>-Strahlung.

Die Bestimmung der Kristallphase der Pigmente und Pigmentzubereitungen in den Anwendungsmedien erfolgte durch Spektralphotometrie.

Figur 1 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm einer Kupferphthalocyaninpigmentzubereitung in der β-Phase, erhalten nach Beispiel 2 der vorliegenden Erfindung.

35 Figur 2 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm einer Kupferphthalocyaninpigmentzubereitung in der α-Phase, erhalten nach Beispiel 21 der vorliegenden Erfindung.

Figur 3 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm eines grobkristallinen Kupferphthalocyaninrohpigments, das zu 95,5 % in der β-Phase vorliegt.

40 In den nachstehenden Beispielen beziehen sich Teile jeweils auf Gewichtsteile und Prozente jeweils auf Gewichtsprozente der beschriebenen Substanzen.

#### Beispiel 1

45 In eine Rührwerkskugelmühle mit der in der DE-A 3 716 587 (US-PS 5 062 577) beschriebenen Ausführungsform, die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5 %ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment (β-Phase, 95,5 %ig) eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 50 30 Minuten lang bei 25°C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper mit 210 Teilen Wasser abgespült und die Mahlgutsuspensionen vereinigt.

Zu der vereinigten Mahlgutsuspension fügt man 1,5 Teile Pigmentdispergator der Formel (I) als 16,0 %igen wasserfeuchten Preßkuchen hinzu. In Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der 55 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt und 24 Stunden bei 25°C gerührt. Man erhitzt zum Sieden, röhrt 3 Stunden bei Siedetemperatur und destilliert sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100°C am Übergang azeotrop ab. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen.

schen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 14,9 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase) die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie wird mit 3 bewertet. Die Viskosität beträgt 5,9 s und die Glanzmessung ergibt den Wert 88. Im PUR-Lack werden ebenfalls farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 5 bewertet.

- 5 Im Nitrocellulosiefdruck werden farbstarke und glänzende Drucke erhalten.

#### Beispiel 2

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, 10 bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5 %ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyanin-rohpigment ( $\beta$ -Phase, 95,5 %ig, siehe Figur 3), eindosiert und dann mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die 15 Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden 20 bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 15,9 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase, siehe Figur 1), die im AM-Lack farbstarke 25 Lackierungen liefert. Die Rheologie wird mit 3 bis 4 bewertet. Die Viskosität beträgt 3,4 s und die Glanzmessung ergibt den Wert 86. Im Offsetdruck werden Drucke mit hoher Transparenz und Farbstärke erhalten. Die Fließfähigkeit der Druckfarbe ist sehr gut.

#### Vergleichsbeispiel 2 a

30 Wird das in Beispiel 2 eingesetzte Rohpigment auf einer Perlmühle, beispielsweise vom Typ Moulinex der Fa. Netzsch, Selb/Bayern, gemäß der DE-A 2 439 983 (GB-A 1 502 884) und der oben angegebenen Mahlgutzusammensetzung 0,5 Stunden gemahlen und danach wie oben gefinisht, so wird eine Pigmentzubereitung erhalten, die im AM-Lack 35 % farbschwächer und bedeutend trüber ist als die erfindungsgemäß 35 hergestellte Pigmentzubereitung.

#### Vergleichsbeispiel 2 b

40 Wird die Mahlung auf einer Perlmühle, beispielsweise vom Typ Moulinex der Fa. Netzsch, Selb/Bayern, auf 2 Stunden ausgedehnt, so ist die Pigmentzubereitung im AM-Lack immer noch um 18 % farbschwächer und deutlich trüber als die erfindungsgemäß Pigmentzubereitung.

#### Vergleichsbeispiel 2 c

45 Wird das in Beispiel 2 eingesetzte Rohpigment auf einer Perlmühle mit Scheibenrührwerk, Ausführungsform gemäß der US-PS 2 816 115, mit Quarzperlen vom Durchmesser 1 mm mit der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit 10,2 m/s und der spezifischen Leistungsdichte von 0,45 kW pro Liter Mahlraum mit 50 der in Beispiel 2 angegebenen Mahlgutzusammensetzung gemahlen und danach wie in Beispiel 2 gefinisht, so erhält man eine Pigmentzubereitung, die im AM-Lack um 36% farbschwächer und bedeutend trüber ist als die erfindungsgemäß hergestellte Pigmentzubereitung.

#### Vergleichsbeispiel 2 d

55 Wird das in Beispiel 2 eingesetzte Rohpigment mit den in der US-PS 3 775 149, Beispiel 25 beschriebenen Mahlbedingungen (Perlähne mit Scheibenrührwerk, Quarzperlen vom Durchmesser 1,0 mm) 12 Stunden lang gemahlen und danach aufgearbeitet, so erhält man ein Pigment, das um 25 % farbschwächer und deutlich trüber ist als die erfindungsgemäß hergestellte Pigmentzubereitung.

## Beispiel 3

- 5 In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 80 Teilen Wasser, 4,25 Teilen Isobutanol (100 %ig), 0,85 Teilen Ätznatron (99 %ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 95,5 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt und der Filterkuchen mit Wasser neutral gewaschen.
- 10 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X der Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.
- 15 Man erhält 14,5 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.
- 20 Die Rheologie wird mit 3 bewertet. Die Viskosität beträgt 6,4 s und die Glanzmessung ergibt den Wert 87. Im PUR-Lack werden ebenfalls farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 5 bewertet.

## Beispiel 4

- 25 In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen Isobutanol (5 %ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 95,5 %ig), eingetragen und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.
- 30 Zur Finishoperation wird der Filterkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 0,75 Teile Pigmentdispersator der Formel (I), in der P den in Formel (II) angegebenen Rest bedeutet und worin Me ein Kupferatom ist, X die o-Sulfobenzoesäureimidomethylengruppe der Formel (III) darstellt, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist und der noch 50 % unsubstituiertes
- 35 jenseits eines Übergangs liegt, als 19,4 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt und 24 Stunden bei 25 °C gerührt. Man erhitzt zum Sieden, röhrt 3 Stunden bei Siedetemperatur und destilliert sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop ab. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.
- 40 Man erhält 15,0 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im Kunststoff (PVC) farbstarke Ausfärbungen mit einwandfreier Ausblutechtheit liefert.

## Beispiel 5

- 45 In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen Isobutanol (5 %ig), 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 95,5 %ig) und 1,5 Teilen Pigmentdispersator der Formel (I), in der P den in Formel (II) angegebenen Rest bedeutet, Me ein Kupferatom ist und X die o-Sulfobenzoesäureimidomethylengruppe der Formel (IIIi)
- 50 darstellt, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist und der noch 50 % unsubstituiertes Kupferphthalocyanin enthält, als 19,4 %iger wasserfeuchter Preßkuchen eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgetrennt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.
- 55 Zur Finishoperation wird der Filterkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen, danach fügt man 45 Teile Isobutanol (100 %ig) hinzu und röhrt 24 Stunden bei 25 °C nach. Man erhitzt zum Sieden, röhrt 3

## EP 0 574 790 A1

Stunden bei Siedetemperatur und destilliert sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop ab. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 14,9 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im PUR-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

- 5 Die Rheologie wird mit 5 bewertet.

### Beispiel 6

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen Isobutanol (5 %ig) und 15,8 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 94,9 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgetrennt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in der Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 20 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 15,6 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase, mit Spuren  $\alpha$ -Phase), die im AM-Lack transparente und farbstarken Lackierungen liefert. Die Rheologie wird mit 1 bis 2 bewertet. Die Viskosität beträgt 4,4 s und 25 die Glanzmessung ergibt den Wert 88.

### Beispiel 7

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 90 Teilen wäßrigem Isobutanol (5 %ig) und 10 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 95,5 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 10 Minuten lang bei 25 °C sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 10 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 80 Teilen Wasser aufgenommen und 1,0 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 5 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 30 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 10,5 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarken Lackierungen liefert.

45

### Beispiel 8

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem n-Butanol (5 %ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 99,0 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoff-

atom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 45 Teile n-Butanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das n-Butanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

- 5 Man erhält 16,1 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 9

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyanin-rohpigment ( $\beta$ -Phase, 94,9 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

10 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (III) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 2,6 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100%ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert.

15 Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

- 20 Man erhält 15,9 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 10

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyanin-rohpigment ( $\beta$ -Phase, 94,9%ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

30 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 15,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Gruppe der Formel (III) darstellt, worin A ein Imidazolylrest ist, R<sup>30</sup> eine Methylgruppe ist, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> je ein Wasserstoffatom darstellen und m die Zahl 1,0 ist. Der Pigmentdispersator enthält noch 40% unsubstituiertes Kupferphthalocyanin. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

35 45 Man erhält 15,4 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM- und TSA-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 11

50 In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkonmischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyanin-rohpigment ( $\beta$ -Phase, 95,5 %ig), eindosiert und dann mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

55 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 11,4 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In

der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Methylenlactamgruppe der Formel (IIIg) darstellt, in der p die Zahl 5,0 und m die Zahl 3,0 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C

- 5 wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.  
Man erhält 16,0 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

#### Beispiel 12

10 In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyanin-rohpigment ( $\beta$ -Phase, 94,9 %ig), eindosiert und dann mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C

- 15 gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 53,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X

- 20 die Sulfonamidgruppe der Formel (IIId) darstellt, in der o die Zahl 0 ist, R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom ist, R<sup>2</sup> die Oleylgruppe darstellt und m die Zahl 3,7 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

- 25 Man erhält 16,1 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

#### Beispiel 13

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyanin-rohpigment ( $\beta$ -Phase, 95,5%ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C

- gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 46,3 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X

- 40 die Sulfonamidgruppe der Formel (IIId) darstellt, in der R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> je eine Ethylgruppe darstellen und worin n die Zahl 3,0, o die Zahl 1,0 und m die Zahl 3,7 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur nachgerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

- Man erhält 15,1 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

45

#### Beispiel 14

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyanin-rohpigment ( $\beta$ -Phase, 94,9 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s

- 50 sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C

gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

55 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen

und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X

die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIf) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoff-

atom bedeutet und m die Zahl 2,6 ist. Danach werden 45 Teile Cyclohexan zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Cyclohexan durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

- 5 Man erhält 15,7 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

#### Beispiel 15

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 94,9 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

- 10 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispergator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X der Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoff-atom bedeutet und m die Zahl 2,6 ist. Danach werden 45 Teile Tetrahydrofuran zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Tetrahydrofuran durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 15,8 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

25

#### Beispiel 16

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 94,9 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

- 30 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispergator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X der Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoff-atom bedeutet und m die Zahl 2,6 ist. Danach werden 45 Teile Ethanolamin zugesetzt und 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

35 Man erhält 15,0 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie wird mit 3 bis 4 bewertet. Die Viskosität beträgt 3,4 s und die Glanzmessung ergibt den Wert 86. Im Offsetdruck werden Drucke mit hoher Transparenz und Farbstärke erhalten. Die Fließfähigkeit der 40 Druckfarbe ist sehr gut.

#### Beispiel 17

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 90 Teilen Isobutanol (5 %ig) und 10 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\beta$ -Phase, 94,9 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 10 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

- 50 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 80 Teilen Wasser aufgenommen und 0,25 Teile Pigmentdispergator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X

## EP 0 574 790 A1

- die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 0,1 Teile Dodecylbenzolsulfonsäure und 10 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt und 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Anschließend wird das Isobutanol bis 100 °C am Übergang abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.
- 5 Man erhält 10,2 Teile Pigmentzubereitung ( $\beta$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

### Beispiel 18

- 10 In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Nickelphthalocyanin-rohpigment (97,2 %ig) eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen.
- 15 Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.
- Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird das Pigment abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.
- 20 Man erhält 14,9 Teile Pigment. 9,5 Teile Pigment werden mechanisch mit 0,5 Teilen Pigmentdispergator der allgemeinen Formel (I) gemischt. In dieser Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist, und X die Phthalimidomethylengruppe (IIIh), in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom und m die Zahl 1,0 ist. Es wird eine Pigmentzubereitung erhalten, die im AM-
- 25 Lack farbstarke Lackierungen liefert.

### Beispiel 19

- In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 90 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 10 Teilen grobkristallinem chlorhaltigem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\alpha$ -Phase, 98,2 %ig, Chlorgehalt 3,4%) eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 5 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

- Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 80 Teilen Wasser aufgenommen. Danach werden 10 Teile Cyclohexanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Cyclohexanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird das Pigment abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.
- 40 Man erhält 9,9 Teile Pigment ( $\alpha$ -Phase). 9,5 Teile Pigment werden mechanisch mit 0,5 Teilen Pigmentdispergator der allgemeinen Formel (I) gemischt. In dieser Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist, und X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh), in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom und m die Zahl 1,0 ist. Es wird eine Pigmentzubereitung erhalten, die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

### Beispiel 20

- In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 500 Teilen Zirkonoxid-perlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 70 Teilen wäßrigem Aceton (50%ig) und 30 Teilen grobkristallinem chlorhaltigem Kupferphthalocyaninrohpigment (96,2 %ig, Chlorgehalt 48,0%), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 5 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

- 55 Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 240 Teilen wäßrigem Aceton (50%ig) aufgenommen und 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Anschließend wird das Aceton bis 100 °C am Übergang abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 30 °C wird das Pigment abgesaugt, mit Wasser

gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 28,9 Teile Pigment. 9,9 Teile Pigment werden mechanisch mit 0,1 Teilen Pigmentdispersator der allgemeinen Formel (I) gemischt. In dieser Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist, und X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh), in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom und m die Zahl 1,0 ist. Es wird eine Pigmentzubereitung erhalten, die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

### Beispiel 21

- 10 In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-  
mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension,  
bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyanin-  
rohpigment ( $\alpha$ -Phase, 99 %ig), eingetragen und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s  
sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C  
15 gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper  
werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Phthalimidomethyleengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100%ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100 °C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

- Man erhält 14,1 Teile Pigmentzubereitung ( $\alpha$ -Phase, siehe Figur 2), die im aromatenhaltigen AM-Lack nach dem Ausfärben und Einbrennen bei 140 °C farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie wird mit 3 bewertet. Die Viskosität beträgt 5,0 s und der Glanz wird mit 84 bewertet. In dieser Lackierung liegt die Pigmentzubereitung in der  $\alpha$ -Phase vor.

Im PUR-Lack werden transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 5 bewertet.

- 30 Bewertet:  
Wird diese Pigmentzubereitung gemäß den Angaben der DE-A 2 439 983 (GB-A 1 502 884), Beispiel 1,  
wobei das Chlorbenzol durch Xylol ersetzt wurde, 5 Stunden in einem Xylol/Wasser-Gemisch zum Sieden  
erhitzt, so liegt die nach der Isolierung erhaltene  
Pigmentzubereitung im Gegensatz zu den in der genannten Offenlegungsschrift gemachten Angaben nicht  
35 in der  $\beta$ -Phase, sondern überraschenderweise in der  $\alpha$ -Phase vor.

#### Vergleichsbeispiel 21 a

Wird das oben eingesetzte Rohpigment auf einer Perlmühle mit Scheibenührwerk, Ausführungsform  
40 gemäß der US-PS 2 816 115, 2 Stunden mit Quarzperlen vom Durchmesser 1mm mit der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 10,2 m/s sowie der spezifischen Leistungsdichte von 0,45 kW pro Liter Mahlraum mit der oben angegebenen Zusammensetzung gemahlen und wie oben beschrieben gefinisht, so wird im AM-Lack eine Pigmentzubereitung erhalten, die 15% farbschwächer und deutlich trüber ist als die erfundengemäß hergestellte Pigmentzubereritung.

### Beispiel 22

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen Wasser und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\alpha$ -Phase, 99 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25 °C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen und 1,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 16,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh) darstellt, in der R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoff-

atom bedeutet und m die Zahl 1,0 ist. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100%ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100°C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

- 5 Man erhält 15,9 Teile Pigmentzubereitung ( $\alpha$ -Phase), die im AM- und TSA-Lack farbstarke Lackierungen liefert. Im Nitrocelluloseflockendruck werden farbstarke Drucke erhalten.

Beispiel 23

10 In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 85 Teilen wäßrigem Isobutanol (5%ig) und 15 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\alpha$ -Phase, 99 %ig), eindosiert und dann mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 30 Minuten lang bei 25°C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

- Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 120 Teilen Wasser aufgenommen. Danach werden 45 Teile Isobutanol (100 %ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100°C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird das Pigment abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

20 Man erhält 14,9 Teile Pigment ( $\alpha$ -Phase), das im Kunststoff (PVC) farbstarke Ausfärbungen liefert.

Beispiel 23 a

25 9,0 Teile des nach Beispiel 23 hergestellten Pigments werden mechanisch mit 1,0 Teilen Pigmentdispersator der Formel (I) gemischt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Gruppe der Formel (III) darstellt, worin A der Imidazolylrest ist, R<sup>30</sup> eine Methylgruppe ist, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> je ein Wasserstoffatom darstellen und m die Zahl 1,0 ist. Der Pigmentdispersator enthält noch 40% unsubstituiertes Kupferphthalocyanin.

30 Es wird eine Pigmentzubereitung erhalten, die im TSA-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 24

In eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim), die mit 336 Teilen Zirkon-mischoxidperlen vom Durchmesser 0,3 bis 0,4 mm als Mahlkörper gefüllt ist, wird eine Suspension, bestehend aus 90 Teilen Wasser und 10 Teilen grobkristallinem Kupferphthalocyaninrohpigment ( $\alpha$ -Phase, 99 %ig), eindosiert und mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 15,6 m/s sowie einer spezifischen Leistungsdichte von 3,1 kW pro Liter Mahlraum 10 Minuten lang bei 25°C gemahlen. Anschließend wird die Mahlgutsuspension von den Mahlkörpern abgesiebt, die Mahlkörper werden mit Wasser abgespült und die vereinigten Mahlgutsuspensionen abgesaugt.

- Zur Finishoperation wird der auf dem Filter erhaltene Preßkuchen in 80 Teilen Wasser aufgenommen und 1,0 Teile Pigmentdispersator der Formel (I) als 15,0 %iger wasserfeuchter Preßkuchen hinzugefügt. In der Formel (I) bedeutet P den in Formel (II) angegebenen Rest, worin Me ein Kupferatom ist und in der X die Gruppe der Formel (III) darstellt, worin A der Imidazolylrest ist, R<sup>30</sup> eine Methylgruppe ist, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> je ein Wasserstoffatom darstellen und m die Zahl 1,0 ist. Der Pigmentdispersator enthält noch 40% unsubstituiertes Kupferphthalocyanin. Danach werden 30 Teile Isobutanol (100%ig) zugesetzt, 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt und sodann das Isobutanol durch Erhitzen bis auf 100°C am Übergang azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Pigmentzubereitung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

50 Man erhält 9,2 Teile Pigmentzubereitung ( $\alpha$ -Phase), die im AM-Lack farbstarke Lackierungen liefert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Phthalocyaninpigments oder einer Pigmentzubereitung auf Basis eines Phthalocyaninpigmentes, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Phthalocyaninpigment  
55 a) zunächst in einem inerten flüssigen Medium in einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 2,5 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern mit einem

Durchmesser kleiner als 1 mm unter phasenerhaltenden Bedingungen naßvermahlen, anschließend

b) die nach a) erhaltene Präpigmentzusammensetzung entweder

b1) in Form der so erhaltenen Mahlgutsuspension; oder

b2) nach Zusatz eines organischen Lösungsmittels zu der nach a) erhaltenen Mahlgutsuspension;

oder

b3) im Falle einer Zwischenisolierung des Präpigments oder der Präpigmentzusammensetzung, nach vorheriger Wiederaufnahme in einem organischen Lösungsmittel

einer Finishbehandlung bei erhöhter Temperatur unterwirft, und

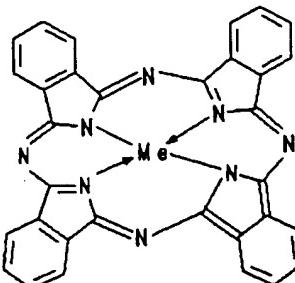
c) anschließend das resultierende Pigment oder die Pigmentzubereitung isoliert.

- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor, während oder nach einem oder mehreren der Teilschritte a), b) und c) einmal oder mehrmals mindestens ein Pigmentdispersator der Formel (I) zugegeben wird

15  $P-X_m$  (I),

in welcher

P für einen m-wertigen Rest auf Basis der Formel (II)



(III)

steht, worin

m eine Zahl von 1 bis 6 ist,

Me zwei Wasserstoffatome oder ein zweiwertiges Metallatom, vorzugsweise ein Kupfer-, Eisen-, Zink-,

Nickel-, Kobalt- oder Zinnatom, insbesondere ein Kupferatom, bedeutet und

X eine Gruppe der Formel (IIIa)

-COOM (IIIa)

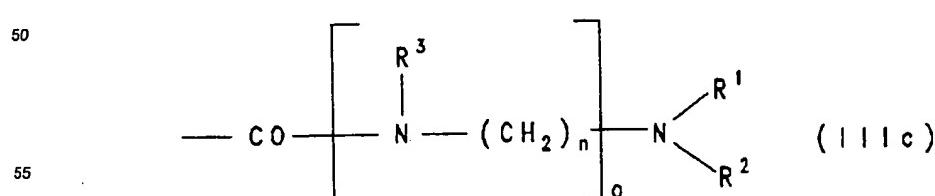
40 oder eine Gruppe der Formel (IIIb)

-SO<sub>3</sub>M (IIIb)

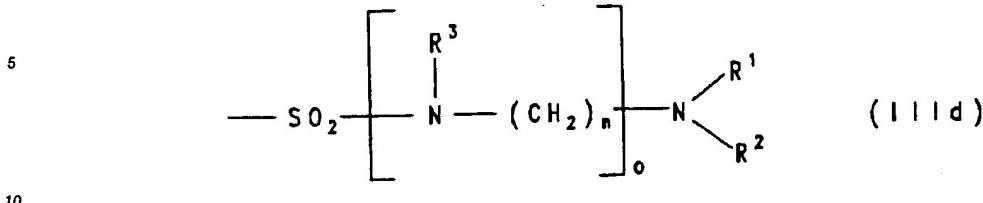
45 darstellt, worin M ein Wasserstoffatom oder ein Äquivalent eines Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumions

bedeutet oder worin

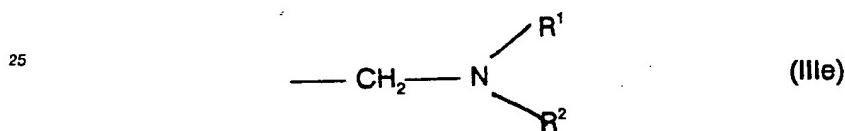
X eine Gruppe der Formel (IIIc)



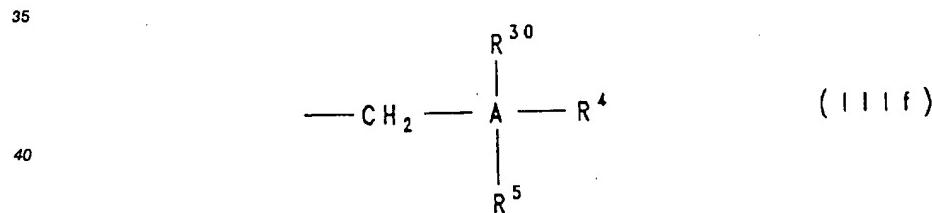
oder eine Gruppe der Formel (III d)



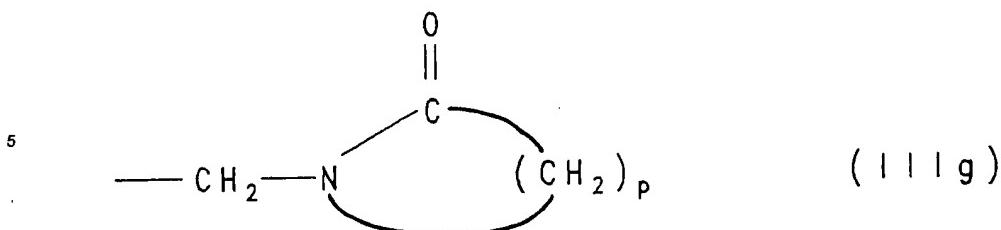
darstellt, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe oder eine C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppe bedeuten, oder worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom ein aliphatisches oder aromatisches, fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclisches System mit jeweils 1 bis 3 ringangehörigen, gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel bilden,  
15 R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist,  
n eine Zahl von 1 bis 6,  
o die Zahl 0 oder 1 und  
20 m eine Zahl von 1 bis 6 sind, oder worin X eine Aminomethylengruppe der Formel (III e)



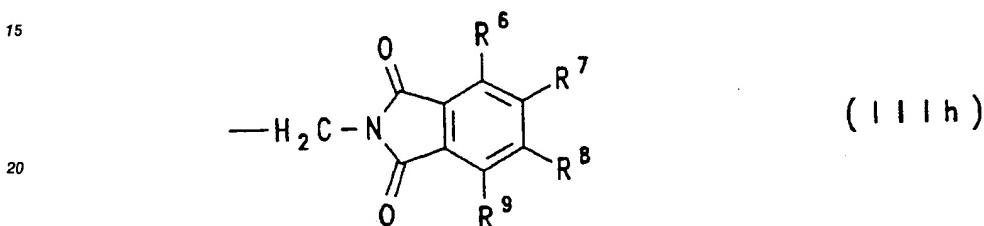
30 darstellt, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung haben und m eine Zahl von 1 bis 6 ist, oder worin X eine Gruppe der Formel (III f)



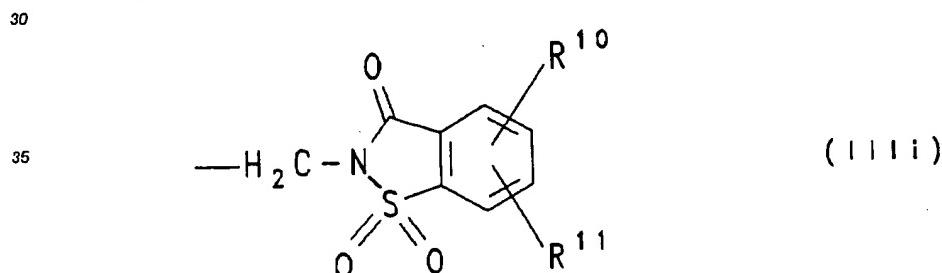
45 darstellt, worin A einen fünf- oder sechsgliedrigen aromatischen Ring oder einen kondensierten aromatischen Heterocyclicus darstellt, welcher 1 bis 3 gleiche oder unterschiedliche Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält und der Heterocyclicus über ein Kohlenstoffatom an die Methylengruppe gebunden ist R<sup>30</sup> und R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl- oder eine Arylgruppe bedeuten, wobei Aryl für unsubstituiertes oder für ein mit 1 bis 4 Resten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, vorzugsweise F, Cl oder Br, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Cyan, CONH<sub>2</sub> und COOR<sup>12</sup>, wobei R<sup>12</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet, substituiertes Phenyl steht,  
50 R<sup>30</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam auch einen aliphatischen oder aromatischen Ring bilden können, R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Hydroxalkyl- oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe bedeutet und  
55 m eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder worin X eine Gruppe der Formel (III g)



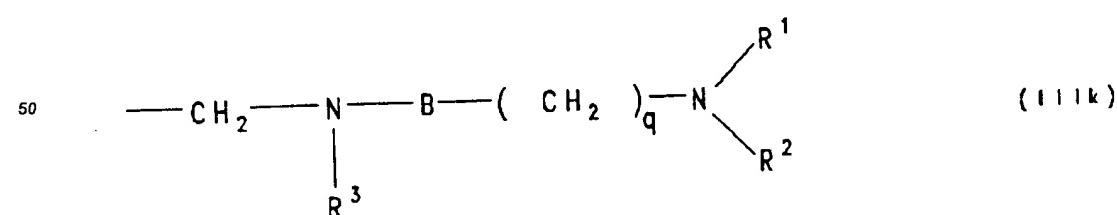
10 darstellt, wobei p eine Zahl von 3 bis 6 und m eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder X eine Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIlh)



25 darstellt, wobei R6, R8 und R9 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeuten, R7 ein Wasserstoff-, Fluor, Chlor- oder Bromatom ist oder eine Nitro-, C1-C5-Alkyl-, C1-C6-Alkoxy- oder Benzoylaminogruppe bedeutet, und m eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder worin X eine o-Sulfobenzoesäureimidomethylengruppe der Formel (IIli)



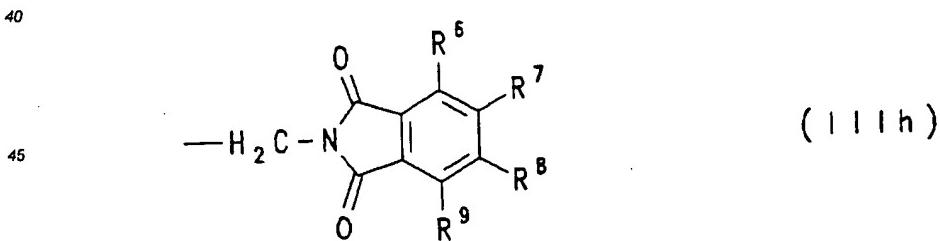
40 darstellt, wobei R10 und R11 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder eine C1-C4-Alkyl-, C1-C4-Alkoxy- oder eine Nitrogruppe bedeuten und m eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder worin X eine Gruppe der Formel (IIlk)



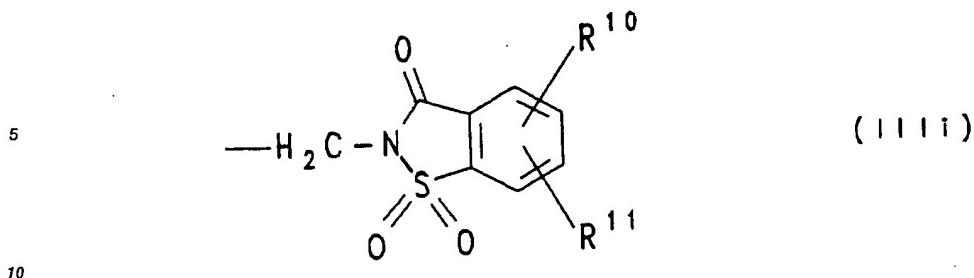
55 darstellt, in der B eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe ist und R1, R2 und R3 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen,

q die Zahl 1 oder 2 und  
 m eine Zahl von 1 bis 4 ist,  
 oder daß mindestens ein Pigmentdispersator der Formel (I) zugegeben wird, der in einem Molekül  
 verschiedene der vorstehend angegebenen Reste X enthält.

- 5        3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Mahlkörper vom Durchmesser  
           0,2 bis 1,0 mm, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mm, einsetzt.
- 10      4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der  
           Rührwerkskugelmühle das Verhältnis von Mahlraum zu Mahlraumoberfläche kleiner als 0,15:1  
           ( $\text{dm}^3:\text{dm}^2$ ) ist.
- 15      5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigment-  
           konzentration in der Mahlgutsuspension höchstens 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%,  
           insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, beträgt.
- 20      6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der  
           Naßmahlung als inertes flüssiges Medium Wasser oder ein wäßrig-organisches Medium verwendet.
- 25      7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die  
           Naßmahlung in einer Lösung von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanolen in Wasser, vorzugsweise in einer Lösung eines oder  
           mehrerer Butanole in Wasser, durchführt.
- 30      8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der  
           Finishbehandlung ein Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösemittel, vorzugsweise einem  
           C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanol, insbesondere ein Butanol, verwendet.
- 35      9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man hochkri-  
           stalline Kupferphthalocyaninrohpigmente der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase einsetzt, die gegebenenfalls noch geringe  
           Mengen Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthalten.
- 40      10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man hochkri-  
           stalline halogenierte Kupferphthalocyaninrohpigmente einsetzt.
- 45      11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als  
           Pigmentdispersator mindestens eine Verbindung der Formel (I) einsetzt, in welcher  
           P die in Anspruch 1 ausgewiesene Bedeutung besitzt,  
           X eine Phthalimidomethylengruppe der Formel (IIIh)

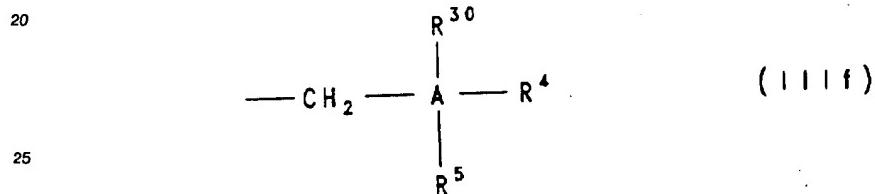


- 50      darstellt, wobei R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten und  
           m eine Zahl von 1 bis 4 ist.
- 55      12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als  
           Pigmentdispersator mindestens eine Verbindung der Formel (I) einsetzt, in welcher  
           P die in Anspruch 1 ausgewiesene Bedeutung besitzt,  
           X eine o-Sulfobenzoesäureimidomethylengruppe der Formel (IIli)



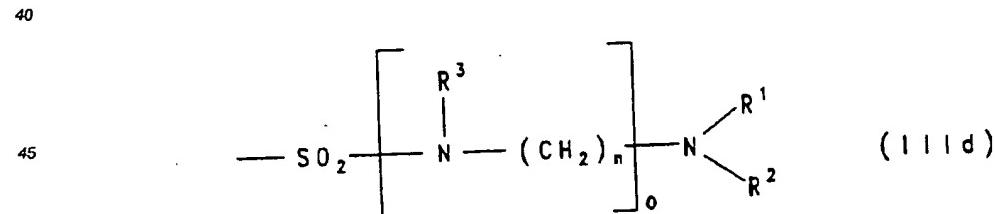
darstellt, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten und m eine Zahl von 1 bis 4 ist.

- 15 13. Verfahren nach mindestens einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Pigmentdispersator mindestens eine Verbindung der Formel (I) einsetzt, in welcher P die in Anspruch 1 ausgewiesene Bedeutung besitzt,  
X eine Gruppe der Formel (IIIf)



30 darstellt, worin A einen Imidazol-, Triazol- oder Pyrazolrest bedeutet und der genannte Heterocyclus  
Über ein Kohlenstoffatom an die Methylengruppe gebunden ist,  
R<sup>30</sup> und R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl- oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH-Gruppe sind oder wobei R<sup>30</sup> und  
R<sup>4</sup> gemeinsam einen Phenylring bilden,  
R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Hydroxyalkyl- oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe  
bedeutet und m eine Zahl von 1 bis 4 ist.

- 35 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als  
Pigmentdispersator mindestens eine Verbindung der Formel (I) einsetzt, in welcher  
P die in Anspruch 1 ausgewiesene Bedeutung besitzt,  
X eine Sulfonamidgruppe der Formel (IIId)



- 50 darstellt, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder  
Ethylgruppe sind, oder worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom einen  
Imidazol-, Piperidin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Morphin-, Imidazolin- oder Hexamethylenimin-Rest bilden,  
R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist,  
n die Zahl 2 oder 3,  
o die Zahl 1 und  
m eine Zahl von 1 bis 4 sind.

**EP 0 574 790 A1**

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von unterschiedlichen Pigmentdispergatoren der Formel (I) einsetzt.
- 5      16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigment-dispergatoren der Formel (I) in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Phthalocyaninpigment, vorhanden sind.
- 10     17. Pigmentzubereitung, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
18. Verwendung von Pigmentzubereitungen gemäß Anspruch 17 als Farbmittel zum Pigmentieren von Lacken, Druckfarben und Kunststoffen.

15

20

25

30

35

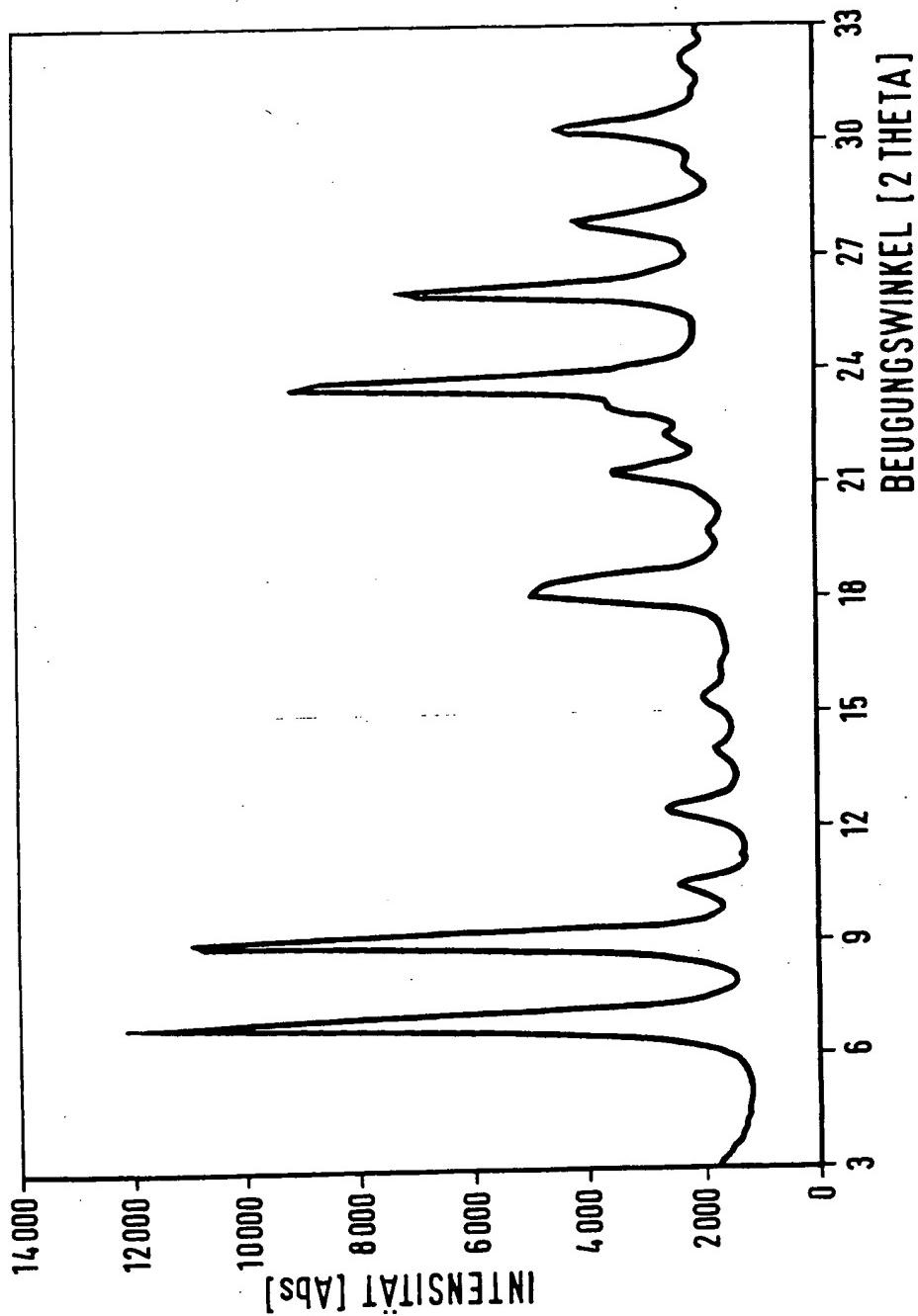
40

45

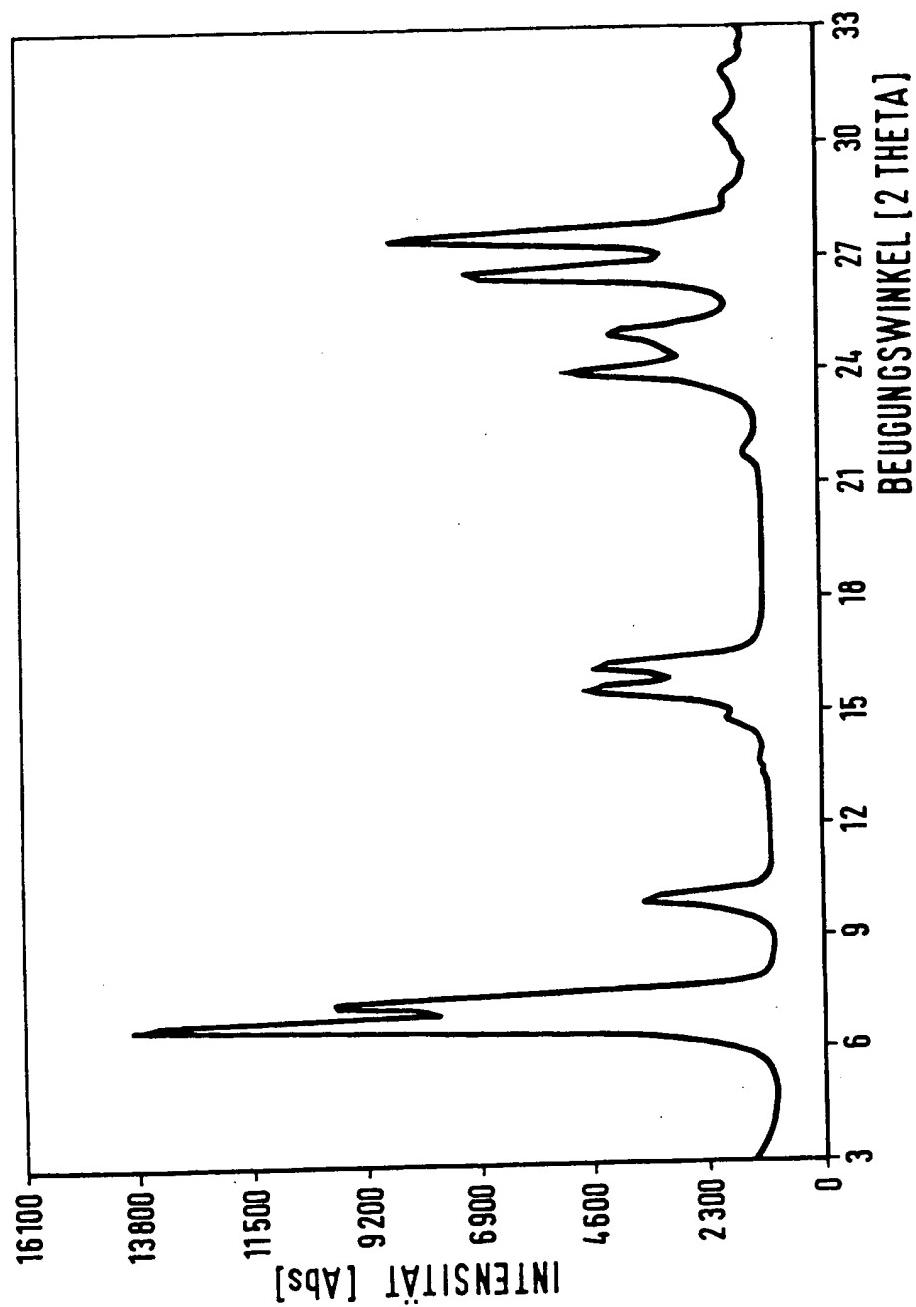
50

55

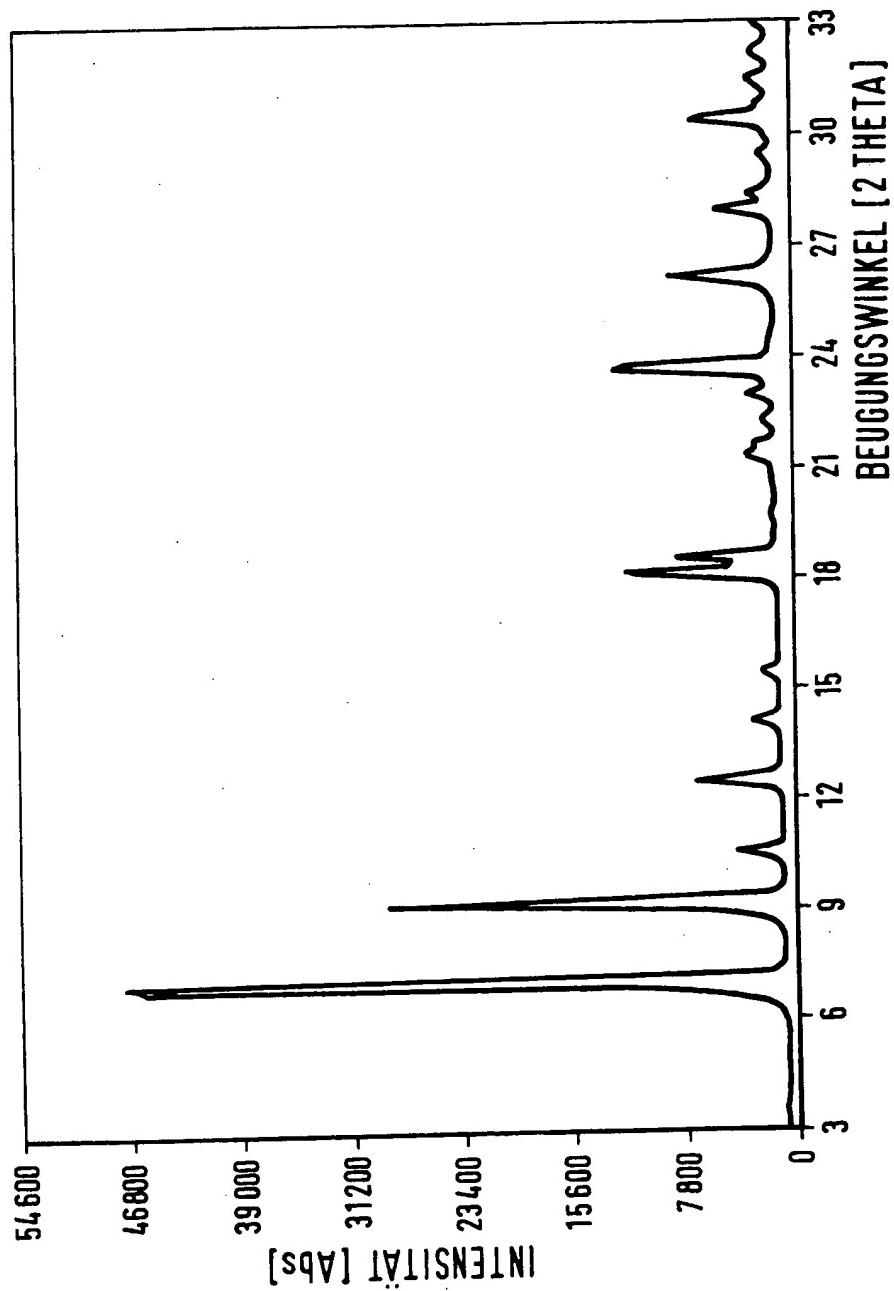
**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 9138

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	
X	FR-A-2 270 305 (HOECHST) * Seite 1, Zeile 39 - Seite 2, Zeile 32 * * Seite 4, Zeile 19 - Zeile 38; Beispiel 1 * ---	1, 3-6, 8, 17, 18	C09B67/12 C09B67/22 C09B67/04 C08K5/34 C09D7/12 C09D11/02
A	FR-A-2 333 836 (BASF) * Seite 2, Zeile 3 - Seite 9, Zeile 10; Beispiele *	1-18	
A	US-A-3 758 321 (J.F.SANTIMORO, H.GERSON) * Zusammenfassung; Beispiel 1 *	1-18	
A	US-A-2 556 727 (F.W. LANE, A.J. STRATTON) * Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 55; Beispiele * ---	1-18	
A	FR-A-2 349 627 (TOYO INK) * Seite 3, Zeile 5 - Zeile 22; Beispiel 1 * ---	1-18	
A	EP-A-0 020 306 (CIBA-GEIGY) * Zusammenfassung *	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C09B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>14 OKTOBER 1993</b>	Prüfer <b>DAUKSCH H.J.</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**